



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-051764

出 願 人

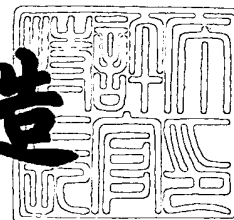
Applicant(s):

三ツ星ベルト株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3097994

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTA02632

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/12
B60R 21/20

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 榎並 博秀

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 小野 健郎

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 久保本 謙二

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 戸田 善博

【特許出願人】

【識別番号】 000006068

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

【氏名又は名称】 三ツ星ベルト株式会社

【代表者】 西河 紀男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010412

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(A) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、

(B) スチレンの重合体ブロックと水素添加された共役ジエンの重合体ブロックから構成され、共役ジエンブロックの水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンブロックの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上である水素添加ブロック共重合体を20~300質量部、

(C) スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部、

配合したことを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(A) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、

(B') 水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体が20~300質量部

(C) スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部、

配合したことを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 得られた組成物のメルトフローレート(MFR)がJIS K7210に準じて温度230℃、荷重2.16kgfの条件下で測定したとこ

ろ、10g/10分以上である請求項1または2記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムをポリプロピレン樹脂100質量部に対して5～250質量部配合した請求項1～3記載のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 有機過酸化物をポリプロピレン樹脂100質量部に対して0.02～5.0質量部配合した請求項1～4のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 プロセスオイルを添加した請求項1～5のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大1.00mmの篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が1.00mm以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項9】 請求項7または8に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体に係り、詳しくはポリプロピレン樹脂と相溶性の良好な水素添加されたスチレンと共役ジエンの共重合体を含み、溶融性が良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、温度変化による物性の変化が少なく、折り曲げ白化することのない、柔軟性に優れる表皮体に関する。

【0002】

【従来の技術】

軟質の粉末材料を用いた粉末成形法として、軟質塩化ビニル樹脂粉末を用いた粉末スラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいこと等の意匠性が良好なことによる。

【 0 0 0 3 】

この成形方法は、他の成形方法である射出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時には粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させるためには粉体流動性に優れることが必要であり、金型に付着した粉体が溶融して無加圧下でも流動して皮膜を形成するために、溶融粘度が低いことも条件になっている。更に、金型を冷却して成形された表皮を金型より容易に離型できることも必要であった。

【 0 0 0 4 】

これを改善した一つの方法として、特開平 7 - 8 2 4 3 3 号公報には、ポリプロピレン樹脂と特定のスチレン系熱可塑性エラストマーとを重量比 7 0 / 3 0 ~ 3 0 / 7 0 の割合で混合したものを粉砕して用いることが提案されている。

ここでは、スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン含量 2 0 重量%以下のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、そしてスチレン含量 2 0 重量%以下の水素添加スチレンブタジエンゴムから選ばれたものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性が良好で粉末成形に適した組成物になっている。

【 0 0 0 5 】

上記スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体において、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの 1, 2 又は 3, 4 結合量の平均が 6 0 モル%以上の範囲にある水素添加ブロック共重合体を用いた例は、記載されていない。また、共重合体中のスチレン含量を変えた成形シートを低温から高温において引張試験をした結果、スチレン含量 1 4 % を境に切断時伸びが大きく変わることが判った。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ポリプロピレン樹脂と相溶性の悪いエラストマー、例えばエチレン・プロピレンゴム（EPR）、エチレンオクテン共重合体（EOR）、スチレン含量25%以上のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレンブタジエンゴム等を単独で配合すると、ポリプロピレン樹脂にエラストマー成分が均一に微分散しないために、成形性が悪くて、折り曲げ時に白化するといった問題が発生した。また、温度変化による物性の変化が大きい欠点があり、衝突安全装置であるエアバッグ収納蓋の表皮に適用できない。

【0007】

本発明はこのような問題点を改善するものであり、ポリプロピレン樹脂と相溶性の良好で微分散する水素添加共重合体と共に相溶性が劣る水素添加共重合体を用いることで、溶融性良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、折り曲げ白化することの無い、柔軟性に優れ、温度変化による物性変化が少ないためエアバッグ収納蓋等の表皮に使用可能な表皮体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち、本願の請求項1記載の発明では、スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(A) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、

(B) スチレンの重合体ブロックと水素添加された共役ジエンの重合体ブロックから構成され、共役ジエンブロックの水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンブロックの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上である水素添加ブロック共重合体を20～300質量部、

(C) スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20～200質量部、配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【 0 0 0 9 】

本願の請求項 1 記載の発明では、ポリプロピレン樹脂 (A) と、これと相溶性良好で微分散する水素添加共重合体 (B) と共に相溶性が劣る水素添加ブロックもしくはランダム共重合体 (C) を用いることで、溶融性良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【 0 0 1 0 】

本願の請求項 2 記載の発明では、スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(A) ポリプロピレン樹脂 1 0 0 質量部に対し、

(B') 水素添加率が 9 0 % 以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が 5 質量%を超え 1 4 質量%未満であり、かつ共役ジエンの 1, 2 又は 3, 4 結合量の平均が 6 0 モル%以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体が 2 0 ~ 3 0 0 質量部

(C) スチレンの共重合体中に占める割合が 1 4 質量%を超え 5 0 質量%未満であり、水素添加率が 9 0 % 以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を 2 0 ~ 2 0 0 質量部、配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【 0 0 1 1 】

本願の請求項 2 記載の発明も、請求項 1 記載の発明と同様にポリプロピレン樹脂 (A) と、これと相溶性良好で微分散する水素添加共重合体 (B') と共に相溶性が劣る水素添加ブロックもしくはランダム共重合体 (C) を用いることで、溶融性良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【 0 0 1 2 】

本願の請求項 3 記載の発明では、請求項 1 または 2 記載で得られた組成物のメルトフローレート (MFR) が J I S K 7 2 1 0 に準じて温度 2 3 0 °C、荷重 2 . 1 6 k g f の条件下で測定したところ、1 0 g / 1 0 分以上である。

【 0 0 1 3 】

本願の請求項 4 記載の発明では、上記請求項 1 記載のスラッシュ成形用熱可塑

性エラストマー組成物に、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムをポリプロピレン樹脂 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 2 5 0 質量部配合したものであり、請求項 1 記載の組成物より M F R が大きく、粉末成形の成形性が良好になる。

【 0 0 1 4 】

本願の請求項 5 記載の発明では、上記請求項 1 記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に、有機過酸化物をポリプロピレン樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 2 ~ 5 . 0 質量部配合したものであり、請求項 1 記載の組成物より M F R が大きく、粉末成形の成形性が良好になる。

【 0 0 1 5 】

本願の請求項 6 記載の発明では、上記請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にプロセスオイルを添加したものであり、請求項 2 記載の組成物より M F R 値がさらに大きくなり、粉末成形において成形性が良好になる。

【 0 0 1 6 】

本願の請求項 7 記載の発明では、上記請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大 1 . 0 0 m m の篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、スラッシュ成形においてもピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

本願の請求項 8 記載の発明では、上記請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が 1 . 0 0 m m 以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、ピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

本願の請求項 9 記載の発明では、上記請求項 7 もしくは 8 に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体あり、この表皮体は透明性が高く、引張伸び、引張強度等の物性値が高く、柔軟性があり、折り曲げ白化することなく、熔融性および成形性に優れ、インストル

メントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮として使用することができ、特に温度変化による物性変化が少ないためエアバッグ収納蓋の表皮に使用することが可能である。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する（Ａ）ポリプロピレン樹脂としては、ポリプロピレンホモポリマー、 α -オレフィンとのブロックあるいはランダム共重合体のいずれでもよいが、特に α -オレフィンとしてエチレンを用いたブロックあるいはランダム共重合体が成形体の柔軟性の面からいって好ましい。また、圧力のかからない粉末スラッシュ成形に用いるためには、ポリプロピレン樹脂の溶融流動性の指数として J I S K 7 2 1 0 により 2 3 0℃、荷重 2 . 1 6 k g f の条件下で測定した M F R が 1 0 g / 1 0 分以上であることが必要であり、好ましくは 4 0 ~ 8 0 0 g / 1 0 分である。

【 0 0 2 0 】

また、M F R が 1 0 g / 1 0 分未満の溶融流動性に欠けるポリプロピレン樹脂を使用する場合には、ポリプロピレン樹脂 1 0 0 質量部に対して有機過酸化物を 0 . 0 2 ~ 5 . 0 質量部配合し、1 2 0 ~ 2 5 0℃の温度で混練して M F R を 1 0 0 ~ 8 0 0 g / 1 0 分になるようにポリプロピレン樹脂の低分子量化を図ることができる。

【 0 0 2 1 】

更に、ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を添加して溶融混練した後に、本発明で使用する（Ｂ）水素添加ブロック共重合体、或いは水素添加ランダム共重合体を溶融混練することができる。これらの水素添加共重合体と有機過酸化物を同時に溶融混練した場合、水素添加共重合体が低分子量化して成形シートの表面へ移行し、熱老化後に表面に粘着性や光沢が発生する。

【 0 0 2 2 】

上記有機過酸化物としては、通常、ゴム、樹脂の架橋に使用されているジアシルパーオキシサイド、パーオキシエステル、ジアリルパーオキシサイド、ジー- α -ブチルパーオキシサイド、 α -ブチルキミルパーオキシサイド、ジキミルパーオキシサイ

ド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン-3, 1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、1, 1-ジ-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等があり、熱分解による1分間の半減期が150～250℃のものが好ましい。

【0023】

有機過酸化物は120～250℃の加熱下で混練する過程で、ポリプロピレン樹脂の主鎖を切断して分子量を低下させ、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性をもたせる。有機過酸化物の添加量は熱可塑性エラストマー組成物中、0.02～5.0質量%であり、0.02質量%未満の場合にはポリプロピレン樹脂の主鎖を切断する分解能力が少なく、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性を付与できなくなる。一方、5.0質量%を越えると、分解が過剰になり、粉体成形品の引張強度等の機械的特性が低下する。

【0024】

本発明で使用する(B)スチレンの重合体ブロックと水素添加された共役ジエンの重合体ブロックから構成され、共役ジエンブロックの水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンブロックの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上である水素添加ブロック共重合体は、スチレンブロックと水素添加された共役ジエンブロックから構成され、ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、ポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0025】

また、上記スチレンの水素添加ブロック共重合体中に占める割合は5質量%を超え14質量%未満であり、5質量%未満或いは14質量%以上の場合には(A)ポリプロピレン樹脂との相溶性が悪くなるため成形シートの柔軟性が低下しシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。

【0026】

そして、本発明で使用する水素添加した共役ジエンブロックの1, 2又は3, 4結合量の平均は60モル%以上が必要であり、60モル%未満の場合には、相

溶性の低下によりシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。上記水素添加ブロック共重合体の代表的なものとして、旭化成社製の商品であるタフテック L-515 がある。

【 0 0 2 7 】

本発明で使用する (B') 水素添加率が 90% 以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が 5 質量% を超え 14 質量% 未満であり、かつ共役ジエンの 1, 2 又は 3, 4 結合量の平均が 60 モル% 以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体は、水素添加ランダム共重合体と呼ばれるものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、(B) 水素添加ブロック共重合体と同様にポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【 0 0 2 8 】

また、上記スチレンのランダム共重合体中に占める割合は 5 質量% を超え 14 質量% 未満であり、5 質量% 未満或いは 14 質量% 以上の場合は (A) ポリプロピレン樹脂との相溶性が悪くなるため成形シートの柔軟性が低下しシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。

【 0 0 2 9 】

そして、共役ジエンの 1, 2 又は 3, 4 結合量の平均が 60 モル% 以上が必要であり、60 モル% 未満の場合には、相溶性の低下によりシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。上記水素添加ランダム共重合体の代表的なものとして、JSR 社製のダイナロン 2320P、ダイナロン 2321P がある。

【 0 0 3 0 】

(A) ポリプロピレン樹脂と本発明で使用する (B) 水素添加ブロック共重合体或いは (B') 水素添加ランダム共重合体との混合量は、ポリプロピレン樹脂 100 質量部に対して 20~300 質量部であり、ポリプロピレン樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【 0 0 3 1 】

本発明で使用する (C) スチレンの共重合体中に占める割合が 14 質量% を超え 50 質量% 未満であり、水素添加率が 90% 以上であるスチレンと共役ジエン

の水素添加ブロックもしくはランダム共重合体は、(A) ポリプロピレン樹脂に対する相溶性が(B) または(B') より劣るために微分散せず海/海の相構造をとりやすいので、ポリプロピレン樹脂と単独でブレンドしたものはシート成形性が悪くパウダースラッシュ成形に適さない。

【0032】

(A) ポリプロピレン樹脂と(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体と(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体をブレンドすると、ポリプロピレンに(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体が均一に微分散し、(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体は海・海状に分散するので、成形性は良好であり、物性値が高く、柔軟でかつ折り曲げ時に白化せず、柔軟性に優れ、温度変化による物性変化が少ないためエアバッグ収納蓋の表皮に使用可能なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や表皮体が得られる。

【0033】

本発明では、プロセスオイルを添加することにより組成物中のエラストマー成分に吸収されて溶融粘度を下げるとともに、表皮体の硬度を下げ、柔軟性をもたせる効果がある。上記プロセスオイルはゴム用に使用されるものであり、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系に分類されるが、エラストマー成分との相溶性によりパラフィン系が好ましい。添加量は水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5～200質量部が好ましい。200質量部を越えると、引張物性が低下し、5質量部未満になると、溶融粘度が下がらず表皮が硬くなる。

【0034】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは吸油能に優れたエラストマーであり、水素添加ブロック共重合体と同時に配合することにより、ポリプロピレン樹脂の相溶性が良好になる。また、プロセスオイルと組成物中のオリゴマー成分を吸収する性質を有するもので、非結晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体と非結晶性のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体とから選択される少なくとも1種類である。好ましい α -オレフィンとしては、プロピレン、1-

ブテン、1-オクテン等の炭素原子数が3～10の α -オレフィンが挙げられる。特に、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレン・オクテン共重合体（EOR）が好ましい。

【0035】

尚、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは、本発明に使用する水素添加ブロック共重合体に比べてポリプロピレン樹脂に対する相溶性が劣っており、ポリプロピレン樹脂に混練、添加すると、 μ m単位の大きさで分散するので、引張物性が低下する傾向にある。これに上記に示す吸油能に優れたエラストマーであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体を添加した場合には、組成物中のオリゴマー成分とオイルを吸収してブリードをかなり阻止することができる。

【0036】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの添加量は、水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5～250質量部である。5質量部未満になると、組成物中のオリゴマー成分とオイルを十分に吸収できなくなり、また250質量部を越えると、ポリプロピレン樹脂との分散が悪くなり、引張物性が低下する傾向にある。

【0037】

熱安定剤としては、通常のポリオレフィンに用いられるものが使用できる。一般的には、フェノールとリン系の酸化防止剤を併用して使用するが、特に限定されるものではない。

【0038】

また、光安定剤としては、ラジカル捕捉剤であるヒンダードアミン、ベンゾトリアゾール系のものが使用されることもある。

【0039】

顔料は通常のオレフィン系に適した有機、無機のもものが使用される。更に、脂肪酸金属塩等の滑剤や炭酸カルシウム、タルク等の充填剤等が必要に応じて添加される。

【0040】

これらの配合物の混合は下記の6つの方法によって溶融混練される。

(1) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に、(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体と(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0041】

(2) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体、(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(3) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体、(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、プロセスオイル、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(4) 予めMFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250℃の温度で混練してMFRを100～800 g/10分に調整したポリプロピレン樹脂に(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体、(C) スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法がある。

【0042】

(5) MFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムに有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250℃の温度で混練した後、更にこれに(B) 水素添加ブロック共重合体或いは(B') 水素添加ランダム共重合体、(C) スチレンと共役ジエンの水

素添加ブロックもしくはランダム共重合体を添加して120～250℃の温度で混練する方法がある。

【0043】

(6) MFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとプロセスオイルに有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250℃の温度で混練した後、更にこれに(B)水素添加ブロック共重合体或いは(B')水素添加ランダム共重合体、(C)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を添加して120～250℃の温度で混練する方法があり、順次二度に分けて混練しても良く、ベント口を利用してワンパスで混練することもできる。

【0044】

添加混練方法は添加剤をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものを原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルはベント口より注入し、120～250℃の範囲に温度調節した二軸押出機で溶融混練してペレット化する。

【0045】

また、密閉式混練機であるニーダー、バンバリーミキサー等によってエラストマー成分である(B)水素添加ブロック共重合体或いは(B')水素添加ランダム共重合体、(C)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムにプロセスオイルを添加して混練してペレット化した後、このペレットとポリプロピレン樹脂とドライブレンドして、120～250℃の範囲に温度調節した一軸あるいは二軸押出機で溶融混練してペレット化することもできる。

【0046】

得られたペレットの溶融粘度であるMFRはJIS K7210に準じて温度230℃、荷重2.16 kgfの条件下で10 g/10分以上が好ましい。これ未満になると、組成物の溶融流動性が小さくなって表皮にピンホールが発生する傾向がある。

【0047】

上記の配合から得られたペレットは、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル等の衝撃型微粉碎機を用いて微粉碎される。この時通常では液体窒素を用いて冷凍粉碎される。また、配合によっては溶融樹脂をスプレあるいはディスクアトマイザーによって噴霧し冷却することによって粉体化することができる。

【 0 0 4 8 】

粉碎されたものは篩い等によって粒径が最大 1 . 0 0 m m の篩を通過したもので、平均一次粒径が 1 0 0 ~ 8 0 0 μ m のものが多く集められ、これに有機あるいは無機の粉体性改良剤を添加、混合して粉末スラッシュ成形用使用する。

【 0 0 4 9 】

また、水中ホットカット方式により製造される場合も同様に平均一次粒径が 1 0 0 ~ 8 0 0 μ m のものが多く集められ、粉末成形に用いることができる。このカット方式では、押出機から押出された樹脂が 3 0 ~ 5 0 $^{\circ}$ C の温水中に通され、この中で回転中のカッターにより粉碎される。

【 0 0 5 0 】

また、繊維状に細く押出されたストランドを 1 m m 以下にカットしたのも使用できる。

【 0 0 5 1 】

次いで、エラストマー組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行う。この成形では組成物の融点以上に加熱された型にこれを主として重力で落下させて投入し、一定時間経過後に型を反転し、余分の組成物を回収箱に集める。型表面には組成物が層となって付着しており、時間経過とともに溶融してスキン層が形成される。そして、型を冷却してスキン層を脱型するものであり、これが繰り返し行われる。

【 0 0 5 2 】

型の加熱方法としては、オイル循環あるいは熱風炉へ入れる方法が一般的である。オイル循環はパイプ配管配置により型温度調整が容易であるが、型面からのみ加熱される。一方、熱風炉を用いると、型面および成形物裏面の両面からの加熱が可能であるが、生産性を考慮して熱風を 3 0 0 $^{\circ}$ C 以上に設定することが多いため、成形物裏面の熱酸化劣化を起こさないように処方や条件を配慮する必要がある。

ある。

【0053】

熱風方式は、粉末スラッシュ成形を多層（2ないし3）に行う時に有効である。即ち、加熱された型に最外層となる1回目の粉末をスラッシュ成形し、半熔融状態で2回目の粉末を付着させ、そして必要なら3回目もスラッシュ成形し、その後加熱熔融する。この場合、型面側のみからの加熱では、熱伝達が不十分なので成形物裏面からの加熱も可能な熱風炉方式が用いられることが多い。

【0054】

【実施例】

次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1～11、比較例1～8

実施例1～11、比較例1～8では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは表1～4に示す（A）ポリプロピレン樹脂とエチレン・オクテン共重合体（EOR）、有機過酸化物、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、230℃、100rpmで混練して押出しペレット化した。

【0055】

続いて、上記1回目の混練りで作製したペレットに、表1～4に示す（B）水素添加ブロック共重合体或いは（B'）水素添加ランダム共重合体、（C）スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、その他エラストマー、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベント口より注入しながら200℃、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0056】

次に、上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行った。粉末スラッシュ

成形の方法としては、まず皮シボ模様のついた150mm×150mm×3mmの板をオーブン中で250℃に加熱し、その上に上記粉体組成物を約800gのせて10分間置いて付着させた後、溶融付着しなかった粉体を除いて、300℃に調節したオーブン中で60秒間加熱し、オーブンより取り出し水冷して、厚さ約0.8mmの表皮を脱型した。

【0057】

上記ペレットの溶融粘度、スラッシュ成形したシート成形性、シートの裏面の溶融状態、各雰囲気温度における表皮の引張伸び物性、折り曲げ白化の評価を下記の方法で行った。得られた結果を表1～4に併記する。

【0058】

溶融粘度はペレットをJIS K7210により230℃、荷重2.16kgfの条件下でメルトフローレートを測定した。

【0059】

シート成形性はスラッシュ成形で得られたシートが均一に溶融するか、収縮していないかを目視で判断し、均一に溶融し収縮せずにシートになるものを「○」、均一なシートにならず、収縮が激しくて物性評価が不可能なものを「××」、また収縮の度合いに応じて「×」、「△」と評価した。

【0060】

シート裏面の溶融状態においても、ほとんど溶融せずに粉体が残っているものを「××」とし、少し溶融した状態で粉体が残っているものを「×」、かなり溶融しているけれども少し粉体が残っているものを「△」と評価した。

【0061】

引張物性は、スラッシュ成形で得られた表皮をJIS 3号ダンベルで打ち抜き、-35, 23, 80, 120℃の各雰囲気温度において引張速度200mm/分で引張伸びを測定した。

【0062】

シートの折り曲げた際の白化は、スラッシュ成形したシートを折り曲げて白化程度を目視で確認し、白化しないものを「○」、白化の激しいものを「××」、程度に応じて「×」、「△」と評価した。これらの結果を表1～4に併記する。

【0063】

【表1】

(質量部)

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
A成分 (PP)ランダム PP1 *1	45	45	45	45	45	45
B成分 (TPE)SEBS1 *2			(35)	(20)	(25)	(37)
B'成分 H-SBR1 *3	(14)	(16)				
C成分 H-SBR2 *4	(14)	(8)	(10)	(9)	(12)	(10)
EOR *5	15	15	10	10	10	
パラフィンオイル *6	(12)	(12)		(12)	(8)	(8)
ポリエチレン *7		(4)		(4)		
(滑剤)アミド	0.15					
シリコンオイル	0.6					
(安定剤)抗酸化剤	(0.4)					
光安定剤	(0.3)					
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	187	235	215	258	253	150
-35℃測定引張伸び(%)	424	378	224	361	246	236
23℃測定引張伸び(%)	292	325	800	375	683	875
80℃測定引張伸び(%)	142	350	378	173	205	858
120℃測定引張伸び(%)	287	198	175	143	148	118
白化	○	○	○	○	○	○
シート成形性	○	○	○	○	○	○
シート表面の溶融状態	○	○	○	○	○	○

*1 チッソ社製 ランダム PP MFR=27g/10min(230℃, 2.16kgf)

*2 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 12%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*3 JSR 社製 ダイナロン 2320P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 10%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*4 JSR 社製 ダイナロン 2324P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 16%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*5 デュボンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EGB407

*6 パラフィンオイル

*7 ポリエチレン(LLDPE)

*8 日本油脂製 パーヘキサ 25B-40

*9 230℃ 2.16kgf

【0064】

【表 2】

(質量部)

			実 施 例				
			7	8	9	10	11
A 成分	(PP)ランダム PP1	*1		45	45		45
	ランダム PP2	*10	45			45	
B 成分	(TPE)SEBS1	*2	(37)	(10)	(24)	(25)	(33)
C 成分	H-SBR2	*4	(10)	(37)	(23)	(12)	
	SEBS2	*11					(14)
	EOR	*5				10	
	パラフィンオイル	*6	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
	ポリエチレン	*7					
(滑剤)アミド			0.15				
シリコンオイル			0.60				
(安定剤)抗酸化剤			(0.4)				
光安定剤			(0.3)				
	有機過酸化物	*8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)		*9	146	233	195	138	140
-35℃測定引張伸び(%)			353	412	382	347	383
23℃測定引張伸び(%)			842	525	700	700	533
80℃測定引張伸び(%)			764	171	194	120	163
120℃測定引張伸び(%)			101	178	154	148	137
白化			○	○	○	○	○
シート成形性			○	○	○	○	○
シート裏面の熔融状態			○	○	○	○	○

*10 チッソ社製 ランダム PP MFR=15 g/10min(230℃, 2.16kgf)

*11 旭化成社製 タフテック H1062 (水素添加率 95%以上, スチレン含有量 18%)

【 0 0 6 5 】

【表 3】

				(質量部)			
				比 較 例			
				1	2	3	4
A 成分	(PP)ランダム PP1	*1		45		45	45
	ランダム PP2	*10			45		
B 成分	(TPE)SEBS1	*2				(47)	
B'成分	H-SBR1	*3		(24)	(24)		(47)
	EOR	*5		15	15		
	パラフィンオイル	*6		(12)	(12)	(8)	(8)
	ポリエチレン	*7		(4)	(4)		
(滑剤)アミド				0.15			
シリコンオイル				0.60			
(安定剤)抗酸化剤				(0.4)			
光安定剤				(0.3)			
有機過酸化物			*8	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)			*9	170	219	237	182
-35℃測定引張伸び(%)				51	385	81	224
23℃測定引張伸び(%)				675	558	517	500
80℃測定引張伸び(%)				451	100	594	546
120℃測定引張伸び(%)				20	70	60	80
白化				○	○	○	○
シート成形性				○	○	○	○
シート裏面の熔融状態				○	○	○	○

【0066】

【表 4】

(質量部)				
	比 較 例			
	5	6	7	8
A成分 (PP)ランダム PP 1 *1	45	50	45	45
C成分 (TPE)SEBS3 *12	(24)	(35)		
SEBS4 *13			(24)	
EPR *14				(24)
EOR *5	15	15	15	15
パラフィンオイル *6	(12)		(12)	(12)
ポリエチレン *7	(4)		(4)	(4)
(滑剤)アミド	0.15			
シリコンオイル	0.60			
(安定剤)抗酸化剤	(0.4)			
光安定剤	(0.3)			
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR(g/10min) *9	200	80	40	
23℃測定引張伸び(%)	20	30	シートに ならず	シートに ならず
白化	×	×	—	—
シート成形性	△	△	××	××
シート裏面の熔融状態	△	△	××	××

*12 旭化成社製 タフテック H1052 (水素添加率 95%以上, スチレン含有量 20%)

*13 シェル化学社製 クレイトン G1650 (水素添加率 95%以上, スチレン含有量 29%)

*14 JSR 社製 EP02P

【0067】

この結果、(A)成分、(B)成分あるいは(B')成分および(C)成分を含む実施例1～11では、ペレットのMFRが10g/10分以上で熔融流動性に富み、シート成形性が良好であった。シート裏面も均一に熔融しており、収縮も見られなかった。引張伸び物性においても、-35～120℃の測定雰囲気温度領域において100%以上であり、温度変化による物性変化が少ないためエアバッグ収納蓋の表皮に使用可能となる。

【0068】

しかし、(A)成分と(B)成分あるいは(B')成分のみを含む比較例1～

4においては、ペレットのMFRが10 g/10分以上で熔融流動性に富み、シート成形性が良好であり、シート裏面も均一に熔融していたが、引張伸び物性は120℃雰囲気温度測定において100%以下であり、かつ、比較例1, 3においては-35℃雰囲気温度測定においても100%以下であり、温度変化による物性変化が大きくエアバッグ収納蓋の表皮に使用不可能である。

【0069】

(A)成分と(C)成分のみを含む比較例5～8においては、MFRが10 g/10分以上であっても、シート成形性が悪かった。シート裏面を確認しても収縮が見られ、均一に熔融していなく凹凸が見られた。また、熔融不足のためシート表面に欠肉、ピンホールが生じているためスラッシュ成形用熱可塑性エラストマーとして使用不可能である。

【0070】

【発明の効果】

以上のように本願の各請求項記載の発明では、(A)ポリプロピレン樹脂に、(B)スチレンの重合体ブロックと水素添加された共役ジエンの重合体ブロックから構成され、共役ジエンブロックの水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンブロックの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上である水素添加ブロック共重合体、もしくは(B')水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体である水素添加ランダム共重合体と、(C)スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体からなるものであり、相溶性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物を得ることができ、更には上記スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物は、メルトフローレートが10 g/10分以上であって熔融流動性に富みスラッシュ成形時のシート成形性が良好である。

【0071】

また、上記ポリプロピレン樹脂（A）と水素添加ブロック共重合体（B）或いはスチレンと共役ジエンのランダム共重合体（B'）と水素添加ブロックもしくはランダム共重合体（C）に、プロセスオイルとエチレン・ α -オレフィン系重合体から選ばれる少なくとも一つ以上を添加し、これらを加熱下で混練することで、上記よりさらに溶融流動性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物を得ることができ、またこれを用いてスラッシュ成形して得た表皮体もシート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られず、透明性が高く、物性値が高く、そして折り曲げても白化しにくく、温度変化による物性変化が少ない効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶融性があってシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、温度変化による物性の変化が少なく、柔軟性に優れる表皮体を提供する。

【解決手段】 (A) ポリプロピレン樹脂 1 0 0 質量部に対し、(B) スチレンの重合体ブロックと水素添加された共役ジエンの重合体ブロックから構成され、共役ジエンブロックの水素添加率が 9 0 % 以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が 5 質量% を超え 1 4 質量% 未満であり、かつ共役ジエンブロックの 1, 2 又は 3, 4 結合量の平均が 6 0 モル% 以上である水素添加ブロック共重合体を 2 0 ~ 3 0 0 質量部、(C) スチレンの共重合体中に占める割合が 1 4 質量% を超え 5 0 質量% 未満であり、水素添加率が 9 0 % 以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を 2 0 ~ 2 0 0 質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-051764
受付番号	50100273146
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月27日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006068]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号
氏 名 三ツ星ベルト株式会社



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed a true copy of the following
application as filed with this office.

1. Date of Application : February 27, 2001
2. Application Number : Patent Application No.051764/2001
3. Applicant : Mitsuboshi Belting Ltd.

November 9, 2001

Commissioner, Patent Office

Kozo Oikawa

[Name of Document] Patent Application
[Reference Number] PTA02632
[Mailing] Director of Patent Office
[IPC] C08L 23/12
B60R 21/20
[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan
[Name] Hirohide Enami
[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan
[Name] Kenrou Ono
[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan
[Name] Kenji Kubomoto
[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan
[Name] Yoshihiro Toda
[Applicant]
[Register Number] 000006068
[Postal code] 653
[Address] No.1-21, 4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku,
Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Mitsuboshi Belting Ltd.
[Representative] Norio Nishikawa
[Means of Pay] Prepayment
[Account Number] 010412
[Amount of Fee] ¥ 21,000
[Detail of Attached Papers]
[document] Specification 1
[document] Drawing 1
[document] Abstract 1

[Name of Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] THERMOPLASTIC ELASTOMER

COMPOSITION AND POWDER FOR SLUSH MOLDING, AND SKIN
FORMED THEREWITH

[Claims]

[Claim 1] A thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising at least:

(A) 100 parts by mass of a polypropylene resin;

(B) 20 to 300 parts by mass of a hydrogenated block copolymer comprising a polymer block of styrene and a polymer block of a hydrogenated conjugated diene, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene having a hydrogenated rate of more than 90% and containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and

(C) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, the hydrogenated rate being 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[Claim 2] A thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising at least:

(A) 100 parts by mass of a polypropylene resin;

(B') 20 to 300 parts by mass of a random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of more than 90%, the styrene content being more than 5

mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and

(C) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[Claim 3] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1 or 2, a melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[Claim 4] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 3, further comprising 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the polypropylene resin.

[Claim 5] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 4, further comprising 0.02 to 5.0 parts by mass of an organic peroxide for 100 parts by mass of the polypropylene resin.

[Claim 6] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 5, further comprising a process oil.

[Claim 7] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic

elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 6 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm.

[Claim 8] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for slush molding according to any one of Claims 1 to 6 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less.

[Claim 9] A skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 7 or 8.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding and a skin formed therewith. More specifically, it relates to a melt-flowable, sheet-formable thermoplastic elastomer composition and powder containing a hydrogenated block copolymer comprising a polymer block of styrene and a polymer block of a hydrogenated conjugated diene compatible with polypropylene resin and a highly transparent, and flexible skin formed therewith, having lower property variation arising from temperature changes, and having more flexibility, transparency and no blushing arising from

folding the skin.

[0002]

[Description of the Related Art]

As powder molding using soft powder materials, powder slush molding using plasticized polyvinyl chloride resin has been widely employed for the skins of automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims. That is because the powder slush molding offers soft texture and good design functions including the design flexibility, allowing the skins to be given leather-like wrinkles or stitches.

[0003]

In this molding, which is different from injection molding and compression molding, incorporation pressure is not applied to the powder materials. Therefore the powder material was required to have high melt flowability in order to uniformly deposit in a complex-shaped metal mold. The melt viscosity also was required to be low so that the powder deposited in a mold could melt and flow to form a film even on non-pressure condition. Further, it was necessary that the skin formed by cooling the mold should be easily released from the mold.

[0004]

As a modification of this molding, Japanese unexamined patent application publication No. 7-82433 offers the use of

pulverized mixture of polypropylene resin and a specific thermoplastic styrene elastomer having a mixing ratio of 70/30 to 30/70 by mass.

The thermoplastic styrene elastomer is selected from among styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers containing 20 mass% or less styrene, and hydrogenated styrene-butadiene rubber containing 20 mass% or less styrene, providing a composition compatible with polypropylene resin and suitable for powder molding.

[0005]

In the above mentioned styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers, described is no hydrogenated block copolymer of which the block mainly comprising butadiene monomer units before the hydrogenation has 62 mol% or more 1,2 bonds or 3,4 bonds on average. When a formed sheet having variable styrene content in a copolymer monomer is elongated under from low temperature to high temperature, an elongation at break changes at near 14% of styrene content.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, the problem arose from some elastomers poorly compatible with the polypropylene resin. That is, when, for example, blended were ethylene-propylene rubber (EPR), ethylene octene copolymer (EOR), styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer containing 25 mass% or more styrene,

styrene-ethylene propylene-styrene block copolymer, and/or hydrogenated styrene-butadiene rubber, the elastomer components did not uniformly disperse into polypropylene resin. Consequently the compositions resulted in having poor formability and low physical properties, bringing about blushing caused by folding. Further, the property variation caused by temperature changes became larger, and hence, in some cases, it was impossible to be used for skins of storage box covers for airbags being crash safety units.

[0007]

The present invention will solve the problems. By using a fine dispersed hydrogenated block copolymer compatible with polypropylene resin and a hydrogenated block copolymer poor compatible with polypropylene, an object of the present invention is to provide a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding having favorable melt flowability and sheet formability, and a skin used covers of airbag storage boxes having lower property variation arising from temperature changes, and having more flexibility, transparency, without blushing caused by folding.

[0008]

[Means for Solving the Problems]

More specifically, Claim 1 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for a powder

material used for slush molding, comprising:

(A) 100 parts by mass of a polypropylene resin;

(B) 20 to 300 parts by mass of a hydrogenated block copolymer comprising a polymer block of styrene and a polymer block of a hydrogenated conjugated diene, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene having a hydrogenated rate of more than 90% and containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and

(C) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, the hydrogenated rate being 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[0009]

In Claim 1 of the present invention, by using the polypropylene resin (A), a fine dispersed hydrogenated block copolymer (B) compatible with the polypropylene resin (A) and the hydrogenated block or random copolymer (C) poor compatible with the polypropylene resin (A), a melt-flowable and sheet-formable thermoplastic elastomer composition for slush molding is prepared.

[0010]

Claim 2 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising at least:

(A) 100 parts by mass of a polypropylene resin;

(B') 20 to 300 parts by mass of a random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of more than 90%, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and

(C) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[0011]

In Claim 2 of the present invention, by using the polypropylene resin (A), a fine dispersed hydrogenated block copolymer (B') compatible with the polypropylene resin (A) and the hydrogenated block or random copolymer (C) poor compatible with the polypropylene resin (A), a melt-flowable and sheet-formable thermoplastic elastomer composition for slush molding is prepared.

[0012]

Claim 3 provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1 or 2, further a melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0013]

Claim 4 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1, further comprising 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the polypropylene resin. The composition has a MFR larger than that of the composition according to Claims 1, and has favorable formability in powder molding.

[0014]

Claim 5 of the invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1, a thermoplastic elastomer composition for slush molding further comprising 0.02 to 5.0 parts by mass of an organic peroxide for 100 parts by mass of the polypropylene resin. The composition has a MFR larger than that of the composition according to Claims 2, and has favorable formability in powder molding.

[0015]

Claim 6 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 6, further comprising a process oil. The composition has a MFR even larger than that of the composition according to Claims 2 and has favorable formability in powder molding.

[0016]

Claim 7 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 6 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes even in slush molding.

[0017]

Claim 8 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for slush molding according to any one of Claims 1 to 6 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes.

[0018]

Claim 9 of the present invention provides a skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 7 or 9. The skin is highly transparent and flexible, having high physical properties such as tensile elongation and tensile strength, hence capable of being used for automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims. The skin is capable of being used for covers of airbag storage boxes,

because it shows lower property variation arising from temperature changes.

[0019]

[Description of the Embodiments]

A polypropylene resin (A) used for the embodiment of the present invention may be a polypropylene homopolymer or a block or random copolymer comprising α -olefin, and preferably a block copolymer comprising ethylene, which is used as α -olefin, in view of sheet flexibility. For pressureless powder slash molding, MFR of polypropylene resin, a factor of melt flowability thereof, is required to be 10 g/10 min or more, preferably 40 to 800 g/10 min at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0020]

When the polypropylene resin lacking melt flowability, of which the MFR is less than 10 g/10 min, 100 parts by mass of the polypropylene resin may be blended with 0.02 to 5.0 part by mass of an organic peroxide and kneaded at 120 to 250°C to result in a lower molecular weight polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min.

[0021]

Further, the polypropylene resin kneaded with the organic peroxide may be melted and kneaded with a hydrogenated block copolymer or random copolymer (B) to be

used in the present invention. If the polypropylene resin is melted and kneaded with the hydrogenated copolymer and the organic peroxide simultaneously, the hydrogenated copolymer moves to the surface of the polypropylene resin sheet to be formed, resulting in a lower molecular weight copolymer. Then, after heat aging, the surface of the polypropylene resin becomes sticky and glossy.

[0022]

The above-mentioned organic peroxide generally is diacyl peroxide, peroxy ester, diacyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy)-hexane-3,1,3-bis(t-butyl peroxy-isopropyl) benzene, and 1,1-di-butyl peroxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, which are used for the cross-linking of rubber and resin. Preferably half life thereof for one minute by thermal decomposition are 150 to 250°C.

[0023]

The organic peroxide, in the kneading process at 120 to 250°C, serves to lower the molecular weight of the polypropylene resin by cutting the main chain of the resin, thereby allowing the thermoplastic elastomer composition to have higher melt flowability. The organic peroxide is added 0.02 to 5.0 mass% for the thermoplastic elastomer composition. Since less than 0.02 mass% of the organic peroxide does not have enough decompositional ability to cut

the main chain of the polypropylene resin, it cannot give high melt flowability to the thermoplastic elastomer composition. On the other hand, more than 5.0% of the organic peroxide bring about over-decomposition and lead to the deterioration of mechanical characteristics such as the tensile strength of powder-molded parts.

[0024]

The hydrogenated block copolymer used in the present invention comprising the polymer block of styrene and the polymer block of the hydrogenated conjugated diene, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, and the conjugated diene having the hydrogenated rate of more than 90% and containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average (B), has high compatibility with the polypropylene resin. Kneading the block copolymer with the polypropylene resin makes the mixture flexible, thereby providing a thermoplastic elastomer composition for slush molding resistant to folding and blushing.

[0025]

The content of the styrene in the above-described hydrogenated block copolymer is more than 5 mass% and less than 14 mass%. If the content is less than 5 mass% or more than 14 mass%, the random copolymer is less compatible with the polypropylene resin (A), hence lowering the flexibility of molded sheets and tending to raise blushing at folding

the sheet.

[0026]

The rate of 1,2 or 3,4 bonds contained in the hydrogenated conjugated diene is required to be 60 mol% or more on average. If the rate is less than 60 mol%, the molded sheet tends to raise blushing at folding the sheets because of deterioration of the flexibility thereof. As the above-described hydrogenated block copolymers, "Tuftec L-515" made by Asahi Chemical Industry Co. are typically referred.

[0027]

The random copolymer of styrene and conjugated diene (B') has the hydrogenated rate of 90% or more and the content of the styrene is more than 5 mass% and less than 14 mass%. The conjugated diene contains 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average. The random copolymer is called hydrogenated random copolymer, having high compatibility with polypropylene. Kneading the hydrogenated random copolymer, as well as the hydrogenated block copolymer (B), with the polypropylene allows the resin to be flexible, thus resulting in a thermoplastic elastomer resistant to folding and blushing.

[0028]

The content of the styrene in the above-described random copolymer is more than 5 mass% and less than 14 mass%.

If the content is less than 5 mass% or more than 14 mass%, the random copolymer is less compatible with the polypropylene resin (A), hence lowering the flexibility of molded sheets and tending to raise blushing at folding the sheet.

[0029]

The rate of 1,2 or 3,4 bonds contained in the conjugated diene is required to be 60 mol% or more on average. If the rate is less than 60 mol%, the molded sheet tends to raise blushing at folding the sheets because of deterioration of the flexibility thereof. As the above-described hydrogenated random copolymers, "DYNARON 2320" and "DYNARON 2321P" by JSR are typically referred.

[0030]

The mixing rate of the hydrogenated block copolymer (B) or the hydrogenated random copolymer is 20 to 300 parts by mass for 100 parts by mass of the polypropylene resin (1). The higher the rate of the polypropylene resin is, the harder the skin surface to be formed is, and, in contrast, the lower the rate is, the lower the tensile strength is.

[0031]

The hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C) used in the present invention, having the styrene content of more than 14 mass% and less than 50 mass% and the hydrogenated rate of 90% or more, is

less compatible with the polypropylene resin (1) than the hydrogenated block copolymer (2), hence not finely dispersing and tending to form a two-phase structure. Therefore the mixture thereof singly blended with the polypropylene resin is not suitable for powder slush molding because of the poor sheet formability.

[0032]

Blending the polypropylene resin (A) and the hydrogenated block copolymer (B) or the hydrogenated random copolymer (B') and the hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), allows the hydrogenated block copolymer (B) or the hydrogenated random copolymer (B') to be finely dispersed in the polypropylene resin (A) uniformly, increasing the formability, and the hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C) is dispersed to form a two-phase structure. Thereby, the thermoplastic elastomer composition for slush molding and the skin are obtained which have high physical property values and flexibility, not raising blushing at the folding thereof.

[0033]

By adding process oil in the present invention, the oil is absorbed into elastomer contained in the composition, and thereby the melt viscosity is lowered. Also the hardness of the skins is lowered, being flexible. The above-mentioned

process oil is one used for rubbers, classified into paraffin, naphthene, and aromatic oil. Advantageously a paraffin oil is used as the process oil. The additive rate of the process oil is preferably 5 to 200 parts by mass for 100 parts by mass of the hydrogenated block copolymer (2). The rate of more than 200 parts by mass brings about deterioration of tensile property and the rate of less than 5 parts by mass brings about hard skin because the melt viscosity does not lower.

[0034]

Ethylene- α -olefin copolymer rubber is highly oil-absorbable elastomer. Simultaneously blending it with the hydrogenated block copolymer makes the polypropylene resin compatible. In addition, the rubber has a characteristics such as to absorb process oil and oligomers contained in the composition, and is at least one selected from ethylene- α -olefin copolymers and noncrystalline ethylene- α -olefin-nonconjugated diene copolymers. The α -olefin preferably is one having 3 to 10 carbons such as propylene, 1-butene, or 1-octene, more advantageously ethylene-propylene rubber (EPR) or ethylene-octene copolymer (EOR). (EOR).

[0035]

The above-described ethylene- α -olefin copolymer rubber is less compatible with the polypropylene resin (1) than the

hydrogenated block copolymer to be used in the present invention. When the rubber is kneaded or blended with the polypropylene resin, it disperses in micrometers, thereby lowering the tensile property thereof. By adding to this the highly oil-absorbable ethylene- α -olefin copolymer (3) above, the oligomers contained in the composition and the oil are absorbed, so that bleed is avoided.

[0036]

The additive rate of the ethylene- α -olefin copolymer is 5 to 250 parts by mass per 100 parts by mass of the hydrogenated block copolymer. If the rate is less than 5 parts by mass, the ethylene- α -olefin copolymer cannot absorb oligomers contained in the composition nor the oil sufficiently. In contrast, if the rate is more the 250 parts by mass, the ethylene- α -olefin copolymer is not dispersed into the polypropylene resin, so that the tensile strength tends to lower.

[0037]

As a thermal stabilizer, one used for typical polyolefins is employed. Normally phenolic and phosphorus oxidation inhibitors are used together with, but there is no limit to the use of them.

[0038]

In addition, hindered amine or benzotriazole may be used as photostabilizer.

[0039]

As a colorant, organic or inorganic one suitable for typical olefins is employed. Further, if necessary, lubricants such as fatty acid metal and bulking agents such as calcium carbonate or talc are added.

[0040]

The compositions are melted and kneaded together with in accordance with the following six methods.

(1) A hydrogenated block copolymer or a hydrogenated random copolymer (B), a hydrogenated block or random copolymer of styrene (B'), and the hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C) are simultaneously blended with a polypropylene resin (A) having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, any organic peroxide is not added.

[0041]

(2) A hydrogenated block copolymer or a hydrogenated random copolymer (B), a hydrogenated block or random copolymer of styrene (B'), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), and an ethylene- α -olefin copolymer rubber are simultaneously blended with a polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, any organic peroxide is not added.

(3) A hydrogenated block copolymer or a hydrogenated random copolymer (B), a hydrogenated block or random copolymer of styrene (B'), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), process oil and an ethylene- α -olefin copolymer rubber are simultaneously blended with a polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, any organic peroxide is not added.

(4) A organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass, in advance, with a polypropylene resin having a MFR of less than 100 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C to alter the MFR into 100 to 800 g/10 min. A hydrogenated block copolymer (B) or a hydrogenated random copolymer (B'), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), and an ethylene- α -olefin copolymer rubber are simultaneously blended with the polypropylene resin having the MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C.

[0042]

(5) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass with a polypropylene resin having a MFR of less than 100 g/10 min and an ethylene α -olefin copolymer rubber and kneaded together with at 120 to 250°C. Subsequently, a hydrogenated block of styrene (B) or a hydrogenated random copolymer of styrene (B') and a hydrogenated block or random

copolymer of styrene and conjugated diene (C) are further blended and kneaded together with at 120 to 250°C.

[0043]

(6) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass with a polypropylene resin, an ethylene- α -olefin copolymer rubber, an organic peroxide and process oil and kneaded at 120 to 250°C. Further, a hydrogenated block of styrene (B) or a hydrogenated random copolymer of styrene (B') and a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C) are further blended and kneaded together with at 120 to 250°C.

This method may be executed in the manner of two sequential steps or one-pass kneading with a vent port.

[0044]

In the blending step, additives dry-blending by a V type blender, a tumbler, a Henschel mixer, or the like are supplied from the material supplying hopper and the process oil is infused through the vent port. The mixture is melted and kneaded by a biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250°C and formed into a pellet.

[0045]

Alternatively, process oil is blended with the hydrogenated block of styrene (B) or hydrogenated random copolymer of styrene (B') and the hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), and

ethylene- α -olefin copolymer rubber, which are components of the elastomer, with an internal mixer such as a kneader or a Banbury mixer and kneaded together with. After the mixture is formed into a pellet, the pellet and polypropylene resin are dry-blended together with, and melted and kneaded by a uniaxial or biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250°C, subsequently formed into a pellet.

[0046]

MFR of the pellet, which represents the melt viscosity thereof, is preferably 10 g/10 min as measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf. Otherwise, the skin tends to have pinholes because of the low melt flowability.

[0047]

The pellet formed with the above-described composition is pulverized with an impact-type pulverizer such as a turbo mill, a pin mill, or a hammer mill. In this case, the pellet normally is frozen by liquid nitrogen and pulverized. Alternatively, depending on the composition, the melted resin may be sprayed with a spray or a disk atomizer to be cooled, thereby powdered.

[0048]

The pulverized resin is sifted through 1.00 mm-sieve so that primary mean particle size is mainly 100 to 800 μm . Then an organic or inorganic powder modifier is added and mixed with the resin and used for powder slush molding.

[0049]

Also, the resin prepared by the hot cut method can be screened in primary mean particle size of 100 to 800 μm in the same manner above and used for powder molding.

[0050]

Fibrously extruded strands may be cut into 1 mm and less in order to be used for the molding.

[0051]

Following the above, slush molding is executed to the elastomer composition. In this molding, the composition is dropped, mainly by gravitation, into a mold heated to the melting point thereof or more. After a certain period, the mold is turned over, so that the excess of the composition is taken off into a collection box. The composition is deposited, gradually melting with time to form into a skin layer. Then the skin layer is cooled and removed from the mold. This process is repeated.

[0052]

The mold is heated generally by oil circulation or in a hot blast stove. Oil circulation provides easy temperature control of the mold depending on piping configurations, but the mold is heated only from the surface thereof. In contrast, hot blast stoves provide heating from both the surface of the mold and the reverse face of the molded matter. Since the air in hot blast stoves is normally

heated to 300°C or more in view of productivity, some measures about procedures and conditions require taking so that thermal oxidation does not cause deterioration of the reverse face of the molded matter.

[0053]

Air heating is effective in multilayer slush molding (two or three layers). That is, the first powder, which is to be an external layer, is slush-molded in the heated mold. The second powder is deposited on the semi-melted first layer, and if necessary, the third slush molding is executed. Then the layers are heated and melted. In this case, heating only the mold surface does not provide sufficient heat transfer. Therefore hot blast stoves allowing the reverse face of the molded composition as well as the mold surface to be heated is generally employed.

[0054]

[Examples]

The details of the present invention are described referring to the following specific examples.

EXAMPLE 1 to 11, COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 6

In each of EXAMPLES 1 to 11 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 8, components were kneaded twice with the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel). First, dry-blended were a polypropylene resin (A), an olefin resin, an ethylene octene copolymer (EOR), an organic peroxide, and a lubricant

with a tumbler as shown TABLES 1 to 4. Supplied from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), each dry-blended mixture was kneaded at 230°C and 100 rpm with a process oil supplied from a vent port, and extruded to form into a pellet.

[0055]

Then, dry-blended were a hydrogenated block of styrene (B) or hydrogenated random copolymer of styrene (B'), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), an elastomer, a polyethylene resin, and stabilizers, which are listed in TABLES 1 to 4, with a tumbler, subsequently supplied to the pellet prepared by the first kneading from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel) and kneaded at 230°C and 300 rpm. Each mixture was extruded and formed a pellet. The parenthetical materials in the tables are substances added at the second kneading.

Immersed in liquid nitrogen, the pellet prepared according to the above was pulverized in the turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO), subsequently sifted through a 1000 µm-sieve to select the substance that passed through the sieve.

[0056]

Then, the above-described powdery composition was molded by slush molding. The procedure of the powder slush

molding was as follows. A board of 150 mm × 150 mm × 3 mm having leather-like wrinkles was heated to 250°C in a oven. On the board, 800 g of the powdery composition was deposited, remaining for 10 minutes to stick on the board. After the powder which was not melted nor stuck was removed, the remainder was heated in a oven of 300 °C for 60 seconds; the stuck powder taken out of the oven was cooled down. Then a skin 0.8 mm thick was removed from the mold.

[0057]

Evaluated as follows were the melt viscosity of the above-described pellets, the formability of slush-molded sheets, the melted states of the reverse faces of the sheets, the tensile property of the skins, and the blushing arising from folding sheets. The results are shown in TABLES 1 to 3.

[0058]

For each melt viscosity, melt flow rate was measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0059]

For each sheet formability, visually determined was whether the sheet formed by the slush molding had been uniformly melted and whether it was shrunk. For each sheet without shrinkage prepared through uniform melting, "O" is marked in the tables. For each non-uniform sheet for which the evaluation is impossible because of a large amount of

shrinkage, "xx" is marked. Further, "x" or "Δ" is marked depending on the degree of shrinkage.

[0059]

The melting states of the reverse faces of the sheets were evaluated likewise. For each powder-remaining sheet formed through scarcely melting, "xx" is marked in the tables. For each powder-remaining sheets formed through slightly melting, "x" is marked. For each slightly powder-remaining sheets formed through nearly melting, "Δ" is marked.

[0061]

For each tensile property, tensile strength and elongation are measured for each skin punched out with a JIS No.3-dumbbell at a testing speed of 200 mm.

[0062]

Each blushing caused by folding a sheet was visually evaluated through folding slush-molded sheets. "O" is marked in the table for each non-blushing sheet. "xx" is marked for each seriously blushing sheet. "x" or "Δ" is marked depending on the degree of bushing. These results are shown in TABLES 1 to 4.

[0063]

[TABLE 1]

		(Part by mass)					
		EXAMPLE					
		1	2	3	4	5	6
Component(A) Random PP	*1	45	45	45	45	45	45
Component(B) (TPE) SEBS1	*2	--	--	(35)	(20)	(25)	(37)
Component(B') H-SBR1		(14)	(16)	--	--	--	--
Component(C) H-SBR2	*4	(14)	(8)	(10)	(9)	(12)	(10)
EOR	*5	15	15	10	10	10	--
Paraffin oil	*6	(12)	(12)	--	(12)	(8)	(8)
Polyethylene	*7	--	(4)	--	(4)	--	--
(Lubricant)Amide		0.15					
Silicone oil		0.6					
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)					
Photostabilizer		(0.3)					
Organic peroxide	*8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*9	187	235	215	258	253	150
Tensile elongation (%) at -35°C		424	378	224	361	246	236
Tensile elongation (%) at 23°C		292	325	800	375	683	875
Tensile elongation (%) at 80°C		142	350	378	173	205	858
Tensile elongation (%) at 120°C		287	198	175	143	148	118
Blushing		0	0	0	0	0	0
Sheet formability		0	0	0	0	0	0
Melted state of reverse face		0	0	0	0	0	0

*1 Random PP, MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf), made by Chisso Corporation

*2 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 12% styrene, 60 mol% and more 1, 2 bonding)

*3 DYNARON 2320P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 10% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*4 DYNARON 2324P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 16% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*5 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*6 Paraffin oil

*7 Polyethylene (LLDPE)

*8 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*9 230°C, 2.16 kgf

[0064]

[TABLE 2]

(Part by mass)

		EXAMPLE				
		7	8	9	10	11
Component(A) (PP) Random PP1	*1	--	45	45	--	45
Component(A) Random PP2	*10	45	--	--	45	-
Component(B) (TPE) SEBS1	*2	(37)	(10)	(24)	(25)	(33)
Component(C) H-SBR2	*4	(10)	(37)	(23)	(12)	--
Component(C) SEBR2	*11	--	--	--	--	(14)
EOR	*5	--	--	--	10	--
Paraffin oil	*6	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(Lubricant)Amide		0.15				
Silicone oil		0.60				
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)				
Photostabilizer		(0.3)				
Organic peroxide	*8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*9	146	233	195	138	140
Tensile elongation (%) at -35°C		353	412	382	347	383
Tensile elongation (%) at 23°C		842	525	700	700	533
Tensile elongation (%) at 80°C		764	171	194	120	163
Tensile elongation (%) at 120°C		101	178	154	148	137
Blushing		0	0	0	0	0
Sheet formability		0	0	0	0	0
Melted state of reverse face		0	0	0	0	0

*10 Random PP MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) made by Chisso Corporation

*11 Tuftec H1062 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 18% styrene)

[0065]

[TABLE 3]

		(Part by mass)			
		COMPARATIVE EXAMPLE			
		1	2	3	4
Component(A) (PP) Random PP1	*1	45	--	45	45
Component(A) Random PP2	*10	--	45	--	
Component(B) (TPE)SEBS1	*2	--	--	(47)	
Component(B') H-SBR1		(24)	(24)		(47)
EOR	*5	15	15	--	
Paraffin oil	*6	(12)	(12)	(8)	(8)
Polyethylene	*7	(4)	(4)	--	
(Lubricant)Amide		0.15			
Silicone oil		0.60			
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)			
Photostabilizer		(0.3)			
Organic peroxide	*8	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*9	170	219	182	182
Tensile elongation (%) at -35°C		51	385	224	224
Tensile elongation (%) at 23°C		675	558	500	500
Tensile elongation (%) at 80°C		451	100	546	546
Tensile elongation (%) at 120°C		20	70	80	80
Blushing		0	0	0	0
Sheet formability		0	0	0	0
Melted state of reverse face		0	0	0	0

[0066]

[TABLE 4]

		(Part by mass)			
		COMPARATIVE EXAMPLE			
		5	6	7	8
Component(A) (PP) Random PP1	*1	45	50	45	45
Component(C) (TPE) SEBR3	*12	(24)	(35)	--	--
Component(C) SEBR4	*13	--	--	(24)	--
EPR	*14	--	--	--	(24)
EOR	*5	15	15	15	15
Paraffin oil	*6	(12)	--	(12)	(12)
Polyethylene	*7	(4)	--	(4)	(4)
(Lubricant)Amide		0.15			
Silicone oil		0.60			
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)			
Photostabilizer		(0.3)			
Organic peroxide	*8	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*9	200	80	40	--
Tensile elongation (%) at 23°C		20	30	non-sheet	non-sheet
Blushing		×	×	--	--
Sheet formability		Δ	Δ	×	×
Melted state of reverse face		Δ	Δ	×	×

- *12 Tuftec H1052 made by Asahi Chemical Industry
 (95% and more hydrogenated, containing 20% styrene)
- *13 KRATON G1650 made by Shell Chemicals
 (95% and more hydrogenated, containing 29% styrene)
- *14 EP02P made by JSR

[0067]

As a result, the pellets of EXAMPLES 1 to 11 containing the component(A), (B) or (B') and (C) had MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability. The reverse faces of the sheets also uniformly melted and no shrinkage thereof was observed. The tensile elongations were 100% and more at measuring ambient temperatures of -35 to 120°C, showing lower property variation arising from temperature changes. Hence, the compositions can be used for skins of covers of airbag storage boxes.

[0068]

In contrast, while the pellets of COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 4 containing the component(A) and (B) or (B') had MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability and no shrinkage, the tensile elongations thereof were 100% and less at a measuring ambient temperature of 120°C. In addition, COMPARATIVE EXAMPLE 1, and 3 showed the tensile elongation of 100% or less even at a measuring ambient temperature of -35°C. These compositions are not suitable to be used for skins of covers of airbag storage boxes.

[0069]

COMPERATIVE EXAMPLES 5 to 8 4 containing the component(A) and (C) showed poor sheet formability even

though they had MFRs of 10 g/10 min and more. Shrinkage and irregularity caused by ununiformly melting were observed in the reverse faces. Further, these sheets had pinholes and underfills caused by melt deficiency, and hence these compositions are not suitable to be used as thermoplastic elastomers for slush molding.

[0070]

[Effects of the invention]

As described above, the invention comprises at least:

(A) a polypropylene resin; (B) a hydrogenated block copolymer comprising a polymer block of styrene and a polymer block of a hydrogenated conjugated diene, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene having a hydrogenated rate of more than 90% and containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average, or (B') a random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of more than 90%, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average, and (C) a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, the hydrogenated rate being 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%, and provides favorably compatible thermoplastic elastomer compositions and powders for slush molding. Further, the

compositions and powders have melt flow rates of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and favorable sheet formability.

[0071]

By blending at least process oil and an ethylene- α -olefin copolymer rubber with a polypropylene resin (A) and a hydrogenated block copolymer (B) or a hydrogenated random copolymer (B') and a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (C), and kneading together with at heating, the compositions and powders show more sufficient melt flowability. The reverse faces of the sheets by slush molding using the above-described powdery composition also uniformly melt and no shrinkage thereof was observed.

The sheets by slush molding using the above-described powdery composition also have uniformly melt reverse faces , no shrinkage thereof, and having more transparency, without blushing caused by folding, and having more flexibility, transparency, without blushing caused by folding, and lower property variation arising from temperature changes.

[Name of Document] ABSTRACT

[Abstract]

[Object] To provide a highly sheet-formable thermoplastic elastomer for slush molding and a highly transparent and flexible skin formed therewith having high physical property values and resistance to blushing caused by folding.

[Solving Means] Solving means is in the thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising: (A) 100 parts by mass of a Polypropylene resin; and (B) a hydrogenated block copolymer comprising a polymer block of styrene and a polymer block of a hydrogenated conjugated diene, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene having a hydrogenated rate of more than 90% and containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and (C) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, the hydrogenated rate being 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%,

[Selected Figure] Nothing

C E R T I F I C A T I O N

I, Kijuro Tanida
of No.4-129-404, naka 1-chome, kouyou-cho, Higashinadaku, kobe,
Hyogo, Japan hereby certify that I am the translator of the certified
official copy of the documents in respect of an application for
a patent application filed in Japan on February 27, 2001, application
No. 051764/ 2001, and of the official certificate attached thereto,
and certify that the following is a true and correct translation to
the best of my knowledge and belief.

Kijuro Tanida
(Kijuro Tanida)

Date this 10 day of December, 2001